Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 35, 2. 2024. (65-76)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

The Effect of Carbon Black Distribution on Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Properties of Polyethylene composite

Research Article

Ali shajari[1]; Fatemeh Najarnia [2], Mohsen Haddad Sabzevar[3], Samaneh Sahebian[4]

DOI: 10.22067/jmme.2024.80076.1096

1.Introduction

Conductive polymer matrix composites have attracted considerable attention due to their many applications, as shields against electromagnetic waves, batteries, and sensors. The adjustable electrical conductivity, corrosion resistance, and low density of these materials have led to their utilization in various fields. Long-term exposure to electromagnetic waves is a serious threat to human health, making the design and development of electromagnetic protective materials is essential. When a conductive reinforcement is added to the polymer matrix, electrical conductivity is improved in the polymer matrix composite. As the electrical conductivity of the structure increases, the composite's protection against electromagnetic waves also improves. One of the allotropes of carbon is carbon black, commonly used as a reinforcement in rubber, a pigment in plastics, and a reinforcing phase in conductive composites. Its inherent conductivity, desirable chemical stability, and low cost have led to carbon black widely used in polymer matrix composites. The aim of the current research is to make a conductive polymer matrix composite using segregated structure to enhance electrical conductivity and provide protection against electromagnetic waves. To achieve this goal, composites of high-density polyethylene (HDPE) and carbon black (CB were made) in various weight percentages using mechanical blending and hot pressing.

2. Method

In this study, carbon black was added to polyethylene powder at concentrations of 2%, 5%, 5.7%, and 10% by weight. To produce HDPE/carbon black composite granules, the raw materials were subjected to mechanical mixing for 10 min. In the final stage, hot pressing was employed to fabricate nanocomposites. To produce segregated structure composite, the molded powders were subjected to a load of 16 tons for 3 minutes at 120°C. Additionally, for the fabrication of polymer composites with a random distribution of the secondary phase, samples were subjected to a pressure load of 30 tons at a temperature of 180°C.

Table 1. Electrical Conductivity of HDPE-Carbon black Composites

conductivity (S/m) Electrical	sample code
0.007	**r-CB2**
20	**s-CB2**
0.011	**r-CB5**
59	**s-CB5**
72	**s-CB7.5**
78	**s-CB10**

3. Results and discussion

electron microscopy images revealed that in the CB-2 composite powder, carbon black particles are present on the surface of polymer granules. However, in the CB-7.5 composite powder, with an increase in the weight percentage of carbon black, a significant amount of carbon black particles is deposited on the polymer granules, indicating the formation of a conductive network at the surface of the granules in the segregated structure. In the r-CB2 sample, the addition of 2% by weight of carbon black resulted in an electrical conductivity of 0.007 S/m. In contrast, in the s-CB2 sample, with a similar amount of carbon black, the electrical conductivity increased approximately 3000 times and reached 20 S/m. The results of the wave absorption rate show that in the samples of these composites, the dominant mechanism of protection is the absorption mechanism .This significant increase in

*Manuscript received: January 5, 2023, Revised May 20, 2023, Accepted, February 5, 2024.

[1] M.sc Student, Department of material science and engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran.

[2] PHD student, Department of material science and engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran.

[3] Professor, Department of material science and engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran.

[4] Corresponding Author. Assistant professor, Department of material science and engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran. **Email:** s.sahebian@um.ac.ir.

electrical conductivity suggests the successful creation of segregated structure in the s-CB2 sample.

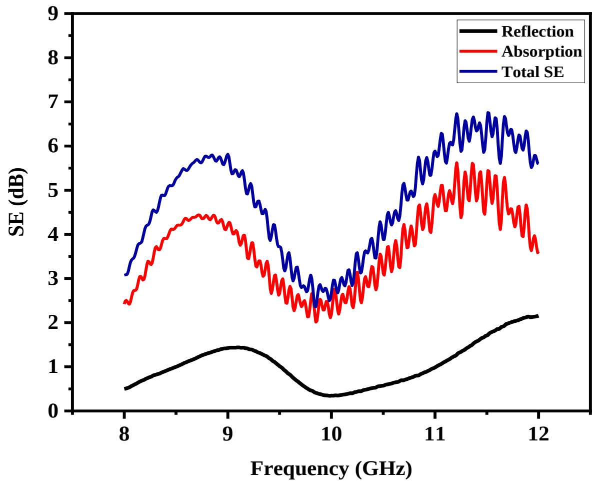


Figure 2. Comparison of protection level with absorption and reflection mechanisms and total protection in s-CB2 composite.

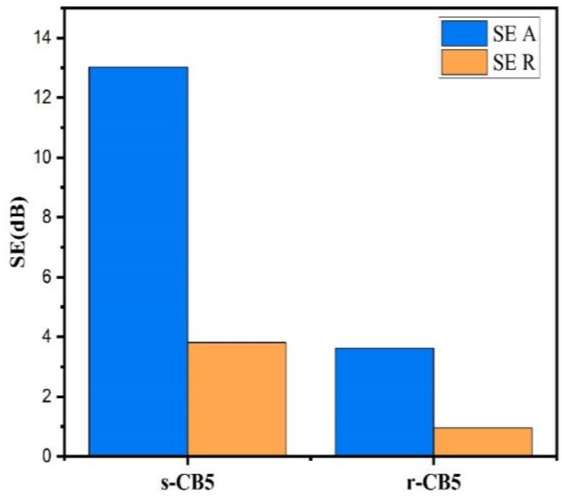


Figure 1. Comparison of Absorption and Reflection in s-CB5 and r-CB5 composites.

4. Conclusions

The creation of a segregated structure has significantly enhanced electrical conductivity compared to a random structure. In the sample containing 2% carbon black, electrical conductivity has increased from 0.007 S/m in the random structure to 20 S/m in the segregated structure. With an increase in the percentage of carbon black, conductivity improved further, reaching 78 S/m with the addition of 10% by weight of carbon black. The trend of maximum composite protection shows an increase from 6 dB to 16 dB with a change in the weight percentage of carbon black from 2% to 5%. This is attributed to the thick layer of carbon black coating at the surfaces of polymer granules in the structure.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۵، ۲، ۱۴۰۳. (۷۶-۶۵)

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

تأثیر توزیع کربن‌سیاه در پلی‌اتیلن بر رسانایی و محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس*

مقاله پژوهشی

علی شجری[۱] فاطمه نجارنیا[۲] محسن حداد سبزوار[۳] سمانه صاحبیان[۴]

DOI: 10.22067/jmme.2024.80076.1096

چکیده *استفاده از توزیع تجمعی فاز ثانویه در کامپوزیت یکی از راه‌های موثر برای کاهش آستانه نفوذ الکتریکی، افزایش رسانایی و بهبود محافظت ماده در برابر امواج الکترومغناطیس می‌با شد. در این پژوهش از فرآیند اختلاط مکانیکی و پرس گرم برای ساخت کامپوزیت‌های پلی‌اتیلن/کربن سیاه، با توزیع تجمعی و تصادفی استفاده شد. تصاویر میکروسکوپی نشان داد که در طی فرایند اختلاط مکانیکی، پوشش‌دهی پلیمر با کربن‌سیاه به خوبی انجام شده است. در نمونه حاوی ۲ در صد وزنی کربن سیاه با ایجاد ساختار تجمعی، ر سانایی الکتریکی ن سبت به ساختار ت صادفی، حدود ۳۰۰۰ برابر افزایش یافته ا ست. با ا ستفاده از آزمون تحلیلگر شبکه برداری م شاهده شد که با افزایش میزان کربن سیاه از ۲ به ۵ در صد وزنی، بیشینه میزان محافظت الکترومغناطیس کامپوزیت از 6 dB به 16 dB افزایش یافته است.*

واژه های کلیدی کامپوزیت زمینه پلیمری رسانا، محافظت الکترومغناطیس، رسانایی الکتریکی، توزیع تجمعی، کربن‌سیاه.

Effect of Carbon Black Distribution on Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Properties of Polyethylene Composite

Ali Shajari Fatemeh Najarnia Mohsen Haddad Sabzevar Samaneh Sahebian

Abstract *The application of conductive particles with segregated distribution in the polymeric matrices is one of the most effective ways to reduce percolation threshold, increase conductivity, and improve EMI shielding properties. In this study, mechanical mixing and hot compression molding were used to fabricate polyethylene/carbon black composite with segregate and random distributions. Microscopic images showed that during the mechanical mixing process, the polymeric granules were well coated with carbon black. The electrical conductivity of segregated structure composite (2 wt% carbon black) increased about 3000 times compared to the random structure(2%wt carbon black). Using the vector network analyzer, it was revealed that by increasing the black carbon content from 2 to 5 wt%, the maximum EMI shielding effectiveness of the composite increased from 6 dB to 16 dB, respectively.*

Keywords Conductive polymer composite, conductive property, segregated structure, carbon black, Electromagnetic Interference Shielding Properties.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۱۰/۱۵ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۲/۳۰ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی،گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) دانشجوی دکتری مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۳) استاد،گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۴) استادیار،گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، **Email**: s.sahebian@um.ac.ir.

مقدمه

کامپوزیت‌های زمینه پلیمری رسانا به دلیل کاربردهای فراوان مانند استفاده به عنوان محافظ در برابر امواج الکترومغناطیس، باتری‌ها، پوشش‌های ضد الکتریسیته ساکن، حسگرهای الکتروشیمی و سنسورها توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده اند [1-4]. رسانایی الکتریکی قابل تنظیم، مقاومت در برابر خوردگی همراه با چگالی کم باعث شده تا این دسته از مواد در حوزه‌های کاربردی مختلف مورد استفاده قرار گیرند [5]. از طرفی با گسترش وسایل الکترونیکی و مخابراتی در دهه‌های اخیر، تداخل الکترومغناطیس به مشکلی جدی تبدیل شده است که می‌تواند منجر به اختلال در عملکرد قطعات الکترونیکی شود. ضمن اینکه قرار گرفتن در معرض این امواج در بلند مدت تهدیدی جدی برای سلامت انسان‌ها محسوب می‌شود. به همین دلیل طراحی و توسعه مواد محافظ الکترومغناطیس ضروری به نظر می‌رسد. روند رو به رشد مطالعات در این حوزه را می‌توان با مقایسه تعداد مقالات منتشر شده در حوزه کامپوزیت‌های زمینه پلیمری محافظ الکترومغناطیس در بازه زمانی سال‌های ۲۰۱۶ تا ۲۰۲۰ مشاهده کرد. در سال ۲۰۲۰ حدود ۲۵۰ مقاله در این حوزه منتشر شده است که اهمیت این دسته از کامپوزیت‌ها را به عنوان محافظ الکترومغناطیس نشان می‌دهد [6].

پلیمرها معمولا رسانایی الکتریکی بسیار ضعیفی دارند. هنگامی که تقویت‌کننده رسانا به میزان مشخصی به زمینه پلیمری افزوده شود، در کامپوزیت زمینه پلیمری رسانایی الکتریکی ایجاد می‌شود. با افزایش رسانایی الکتریکی ساختار، میزان محافظت کامپوزیت در برابر امواج الکترومغناطیس افزایش می‌یابد [1]. در کامپوزیت‌های زمینه رسانا (CPC) (Conductive Polymer Composites) فازهای مختلفی را می‌توان به عنوان تقویت‌کننده به کار برد. تقویت‌کننده‌های فلزی به دلیل رسانایی الکتریکی ذاتی بالا از ترکیبات بسیار جذاب در ساخت کامپوزیت‌های رسانا برشمرده می‌شوند؛ اما چگالی قابل توجه و مشکلات مربوط به فرآوری کامپوزیت‌های تقویت‌شده با مواد فلزی استفاده از آن‌ها را محدود می‌کند [7]. مواد پایه کربنی از جمله رایج‌ترین تقویت‌کننده‌های مورد استفاده در کامپوزیت‌های زمینه پلیمری رسانا هستند. در این میان نانولوله‌های کربنی با نسبت ابعادی و سطح ویژه بالا و نیز خواص الکتریکی و مکانیکی عالی بسیار مورد توجه محققان بوده است. گرافن نیز از دیگر آلوتروپ های کربنی است که علاوه بر رسانایی الکتریکی، خواص مکانیکی و حرارتی پلیمر را افزایش می‌دهد. مدول یانگ ۱ TPa و رسانایی ۶۰۰۰ S/cm و سطح ویژه ۲۶۳۰ m^2g^{-1} موجب انجام پژوهش‌های بسیاری پیرامون کامپوزیت‌های زمینه پلیمری تقویت‌شده با گرافن شده است. با این وجود، هزینه قابل توجه فرآوری، استفاده از گرافن و نانولوله کربنی را در ساخت نمونه های کامپوزیتی رسانا محدود نموده است. یکی دیگر از مواد پایه کربنی، کربن سیاه است که معمولا به عنوان تقویت‌کننده در لاستیک، رنگ در پلاستیک‌ها و فاز تقویت‌کننده در کامپوزیت‌های رسانا کاربرد دارد. رسانایی ذاتی مناسب، پایداری شیمیایی مطلوب و هزینه کم سبب شده تا کربن سیاه کاربری زیادی در کامپوزیت‌های زمینه پلیمری داشته باشد [2,3,8-11].

در کامپوزیت‌های با توزیع تصـــادفی فاز رســـانا، معمولا بایـستی مقدار قابل توجهی از فاز ر سانا به پلیمر افزوده شود تا رســانایی الکتریکی مطلوب در ســاختار حاصــل شــود. یکی از چالش‌های ساخت CPC (Conductive Polymer Composites) ها، کاهش آ ستانه نفوذ (میزان فاز ر سانای مورد نیاز برای انتقال عایق/رسانا) است [12]؛ چرا که افزایش میزان فاز رسانا منجر به کاهش خواص مکانیکی و بروز مشکلاتی در فراوری کامپوزیت می‌شــود. ضــمن اینکه با توجه به هزینه بیشــتر فاز تقویت‌کننده نســبت به زمینه پلیمری، با افزایش میزان فاز رســانا هزینه تولید CPC افزایش می‌یابد. بنابراین ســـاخت CPC با هدف کاهش مقدار فاز رســانا و با هزینه کم موضــوع جذابی برای محققین و صنعتگران است [8,13,14].

محققین از روش‌های مختلفی برای کاهش آستانه نفوذ استفاده می‌کنند. ایجاد ساختار تجمعی یکی از ساده‌ترین و موثرترین روش‌هاست [15]. در کامپوزیت‌های با ساختار تجمعی، فاز رسانا به جای توزیع تصادفی در زمینه، تنها در مرز ذرات پلیمری قرار می‌گیرد. در نتیجه مسیرهای رسانای متراکم زیادی بین ذرات پلیمری ایجاد می‌شود و با افزایش تماس ذرات رسانا با یکدیگر، آستانه نفوذ کاهش می‌یابد. علاوه براین، با ایجاد ساختار تجمعی، تعداد زیادی قفس در ساختار به وجود می‌آید که امواج الکترومغناطیس پس از بازتاب‌های متوالی داخل قفس‌ها انرژی خود را از دست داده و میرا می شوند. در نتیجه با ایجاد ساختار تجمعی، نه‌تنها رسانایی الکتریکی کامپوزیت به ازای مقدار مشخصی از تقویت‌کننده افزایش یافته، بلکه میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس نیز بهبود پیدا می‌کند [1,2,15,17].

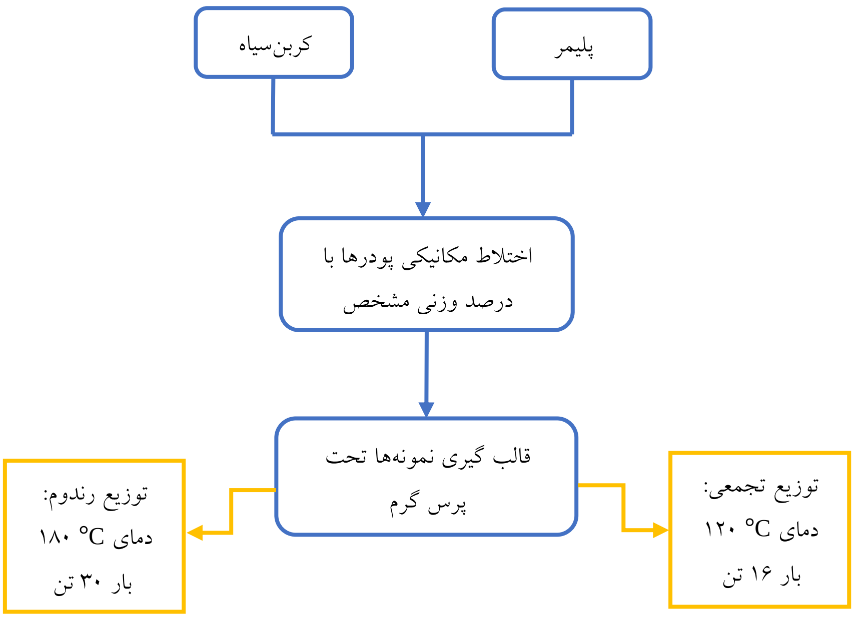
چنگ (Cheng) و همکارانش به بررسی محافظت الکترومغناطیس و رسانایی کامپوزیت زمینه پلیمری رسانا تقویت شده با نانولوله کربنی و کربن‌سیاه پرداختند. نتایج تحقیق آنها

نشان داد که با ایجاد ساختار تجمعی، آستانه نفوذ کم ۰/۰۹ درصد حجمی و رسانایی ۳/۳۳ S/m قابل حصول است [۸]. در مطالعه دیگر هنگ (Hong) و همکارانش، برای ساخت کامپوزیت پلیمری رسانا با توزیع تجمعی، با فناوری لیزر زینترینگ از پلی-آمید تقویت شده با کربن سیاه به عنوان فاز رسانا استفاده کردند و حد آستانه ۰/۸۷ درصد وزنی در ساختار تجمعی را ایجاد نمودند [3]. آلام (Alam) و همکاران، با استفاده از گرافن و پلی-پروپیلن کامپوزیت پلیمری با ساختارتجمعی را فراوری و به بیشینه رسانایی ۱۰/۸۶ S/m دست یافتند. در این تحقیق با افزودن ۱۰ درصد وزنی گرافن، میزان محافظت الکترومغناطیس ۱۹/۳ dB حاصل شد [11].

هدف از تحقیق حاضر ساخت کامپوزیت زمینه پلیمری رسانا با استفاده از توزیع تجمعی فاز تقویت‌کننده به منظور بهبود رسانایی الکتریکی و محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس است. به این منظور کامپوزیت‌های پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE) (High Density Polyethylene) و کربن سیاه (CB) (Carbon Black) در درصدهای وزنی مختلف با استفاده از اختلاط مکانیکی و پرس گرم ساخته شد و میزان رسانایی الکتریکی و میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس مورد بررسی قرار گرفت.

روش پژوهش

پودر پلیمر با چگالی بالا (Jam Petrochemical Co) و کربن سیاه (Carbon Simorgh Co) به عنوان فاز زمینه و تقویت‌کننده کامپوزیت پلیمری رسانا انتخاب شدند. در این پژوهش ۲، ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی کربن سیاه به پودر پلیمری اضافه شد. به منظور تولید گرانول‌های کامپوزیتی پلی اتیلن/کربن‌سیاه ،مواد اولیه به مدت ۱۰ دقیقه تحت اختلاط مکانیکی قرار گرفتند. در مرحله نهایی برای ساخت نانوکامپوزیت از پرس گرم استفاده شد. در تولید کامپوزیت هایی با ساختار توزیع تجمعی، با افزایش دما و رسیدن به دمای ذوب پلیمر، ویسکوزیته مذاب پلیمری کاهش یافته و باعث نفوذ ذرات رسانا به داخل پلیمر شده و منجر به عدم ایجاد ساختار با توزیع تجمعی می‌شود. بنابراین نیاز به انتخاب دما قبل از دمای ذوب پلیمر می‌باشد. در این پژوهش برای ساخت کامپوزیت با ساختار تجمعی، دمای ۱۲۰ °C برای فرآوری کامپوزیت انتخاب گردید. پودرهای قالب‌گیری شده به مدت ۳ دقیقه در ۱۲۰ °C تحت بار ۱۶ تن قرار گرفت تا کامپوزیت پلیمری با توزیع تجمعی فاز ثانویه حاصل شود. همچنین برای ساخت کامپوزیت‌های پلیمری با توزیع تصادفی فاز ثانویه، نمونه‌ها در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت فشار بار ۳۰ تن قرار گرفتند. علت افزایش دما و فشار در نمونه تصادفی، ایجاد شرایط مطلوب برای حصول اطمینان از نفوذ کامل ذرات رسانا به داخل نواحی پلیمری می‌باشد. خلاصه مراحل آماده‌سازی و ساخت کامپوزیت در شکل (۱) آمده است.



شکل ۱ خلاصه مراحل ساخت کامپوزیت با توزیع رندوم و تجمعی

در جدول (۱)، نحوه کدگذاری کامپوزیت‌ها آمده است. کامپوزیت با توزیع تصادفی کربن سیاه با کد r-CB و کامپوزیت‌های با توزیع تجمعی با کد s-CB نام‌گذاری شده اند.

جدول ۱ نامگذاری نمونه‌های کامپوزیت پلی‌اتیلن تقویت شده با کربن سیاه

کد نمونه	درصد وزنی کربن سیاه	توزیع فاز ثانویه
r-CB2	۲	تصادفی
s-CB2	۲	تجمعی
r-CB5	۵	تصادفی
s-CB5	۵	تجمعی
s-CB7.5	۷/۵	تجمعی
s-CB10	۱۰	تجمعی

مشخصه‌یابی

مورفولوژی پودر پلیمر و پودر کامپوزیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) (Field Emission Scanning Electron Microscope) مدل TESCAN BRNO-LMU با ولتاژ ۱۰ kV بررسی شد. برای مشاهده سطح شکست کامپوزیت، نمونه به مدت ۴۰ دقیقه در نیتروژن مایع قرار گرفته و سپس شکسته شد. برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی نمونه‌های کامپوزیتی، از دستگاه پروب چهارسر مجهز به الکترومتر ساخت شرکت Keithley استفاده شد. مقاومت الکتریکی نمونه‌ها اندازه‌گیری و با استفاده از رابطه (۱) رسانایی الکتریکی بر حسب زیمنس بر متر (S/m) محاسبه شد [17].

$$\sigma = \frac{l}{Rwt} \qquad (۱)$$

در این رابطه، مقادیر σ، R، w، l و t به ترتیب رسانایی، مقاومت الکتریکی، عرض، طول و ضخامت نمونه هستند. برای اندازه‌گیری میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در باند ایکس (۱۲–۸ گیگاهرتز) از دستگاه تحلیلگر شبکه برداری (VNA) (Vector Network Analyzer) استفاده شد. مطابق با استاندارد WR90 نمونه‌ها به ابعاد $22/86*10\ mm^2$ برش زده شد. بعد از اندازه‌گیری پارامترهای پراکندگی S_{11}، S_{12} و S_{21}، میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس با استفاده از روابط (۲) تا (۷) محاسبه گردید [13].

$$R= S_{11}^2 \qquad (۲)$$

$$T= S_{12}^2 \qquad (۳)$$

$$A= 1-R-T \qquad (۴)$$

پارامترهای A، R و T به ترتیب کسر توان بازتاب، جذب و عبور موج الکترومغناطیس از نمونه را نشان می‌دهند. با استفاده از روابط (۷–۵) میزان محافظت از طریق مکانیزم بازتاب (SE_R)، محافظت با مکانیزم جذب (SE_A) و میزان محافظت کل (SE_{Total}) نمونه محاسبه گردید.

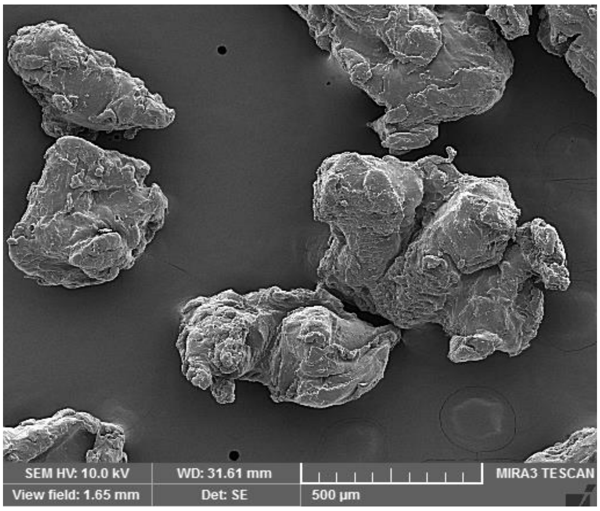
$$SE_R = -10 \text{ Log } (1-R) \qquad (۵)$$

$$SE_A= -10 \text{ Log } (T/1-R) \qquad (۶)$$

$$SE_{Total} = SE_R + SE_A \qquad (۷)$$

نتایج و بحث

تصویر مورفولوژی گرانول‌های HDPE اولیه در شکل (۲) آورده شده است. اندازه گرانول‌های پلیمری در بازه ۲۰۰–۵۰۰ میکرون بوده و در سطح گرانول‌ها ناهمواری مشاهده می‌شود. این ناهمواری‌ها برای قرارگیری فاز تقویت‌کننده بر روی سطح گرانول‌ها و ایجاد قفل‌شدگی مکانیکی و بهبود استحکام فصل مشترک مطلوب است.

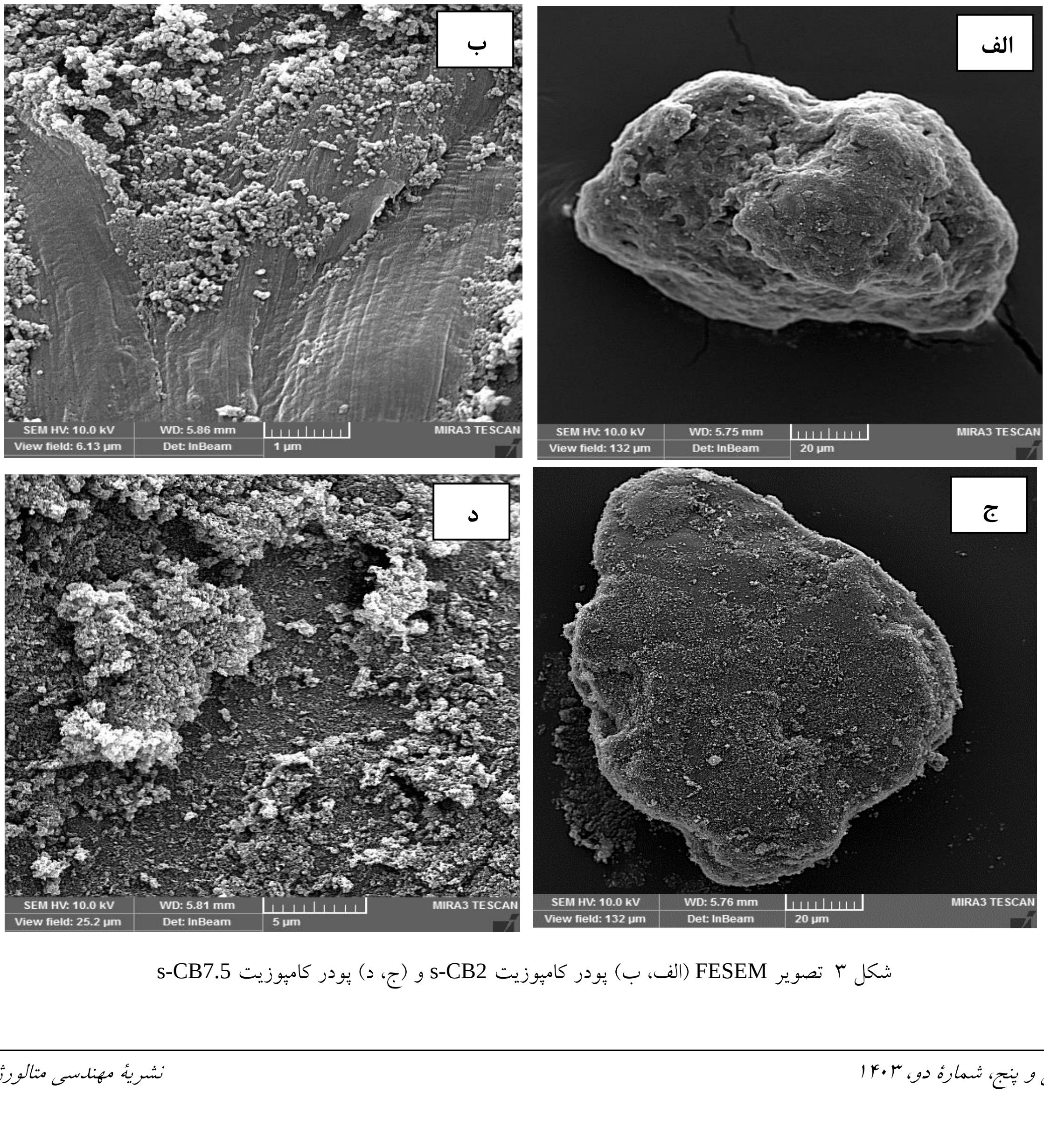


شکل ۲ تصویر FESEM گرانول‌های HDPE اولیه

شکل (۳) تصویر FESEM از پودر کامپوزیت حاوی ۲ و ۷/۵ درصد کربن سیاه را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۳) قسمت‌های الف و ج مشاهده می‌شود، پس از انجام اختلاط مکانیکی، ابعاد گرانول ها به حدود ۸۰ تا ۱۵۰ میکرون رسیده است. با مشاهده قسمت‌های (ب و د) شکل (۳) می‌توان میزان پوشش‌دهی در دو درصد وزنی مختلف را مقایسه کرد. در پودر

کامپوزیت CB-2 ذرات کربن سیاه روی سطح پلیمر قرار گرفته‌اند؛ ولی پوشش‌دهی پلیمر کامل نشده است. اما در پودر کامپوزیت CB-7.5 با افزایش درصد وزنی کربن سیاه، مقدار قابل توجهی از ذرات کربن سیاه بر روی گرانول‌های پلیمری قرار گرفته اند که نوید ایجاد شبکه رسانا در مرزهای گرانول‌ها در ساختار تجمعی را می‌دهد. همانطور که در شکل (۳) قسمت د نشان داده شده است، در بعضی از قسمت‌ها مقدار بیشتری کربن سیاه روی سطح پلیمر تجمع یافته‌اند.

در جدول (۲)، نتایج رسانایی الکتریکی نمونه‌های کامپوزیتی نشان داده شده است. در نمونه r-CB2 افزودن ۲ درصد وزنی کربن سیاه، رسانایی الکتریکی ۰/۰۰۷ S/m ایجاد کرده است؛ اما در نمونه s-CB2 با افزودن مقدار مشابه کربن سیاه، رسانایی الکتریکی حدود ۳۰۰۰ برابر افزایش یافته و به ۲۰ S/m رسیده است. این افزایش مقدار رسانایی الکتریکی نشان می‌دهد که در نمونه s-CB2 ساختار توزیع تجمعی با موفقیت ایجاد شده است. ذرات کربن سیاه که در مرز گرانول‌های پلیمری قرار گرفته‌اند، مسیرهای رسانا را به وجود آورده و سبب ایجاد شبکه رسانا درون ساختار کامپوزیت شده است. نتیجه ایجاد ساختار مذکور افزایش چشمگیر رسانایی الکتریکی ماده است. همان طور که در جدول (۲) مشخص است، در کامپوزیت‌های با توزیع تجمعی، با افزایش درصد کربن سیاه، رسانایی الکتریکی روند افزایشی را نشان می دهد، به گونه‌ای که در نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی کربن سیاه، رسانایی به ۷۸ S/m رسیده است. با افزایش مقدار فاز رسانا، ذرات کربنی بیشتری به پلیمر متصل شده و پوشش همگن‌تری از فاز رسانا بر سطح گرانول‌های پلیمری ایجاد شده است. در نتیجه ضخامت لایه رسانا در مرز گرانول‌ها و رسانایی الکتریکی ساختار افزایش یافته است.

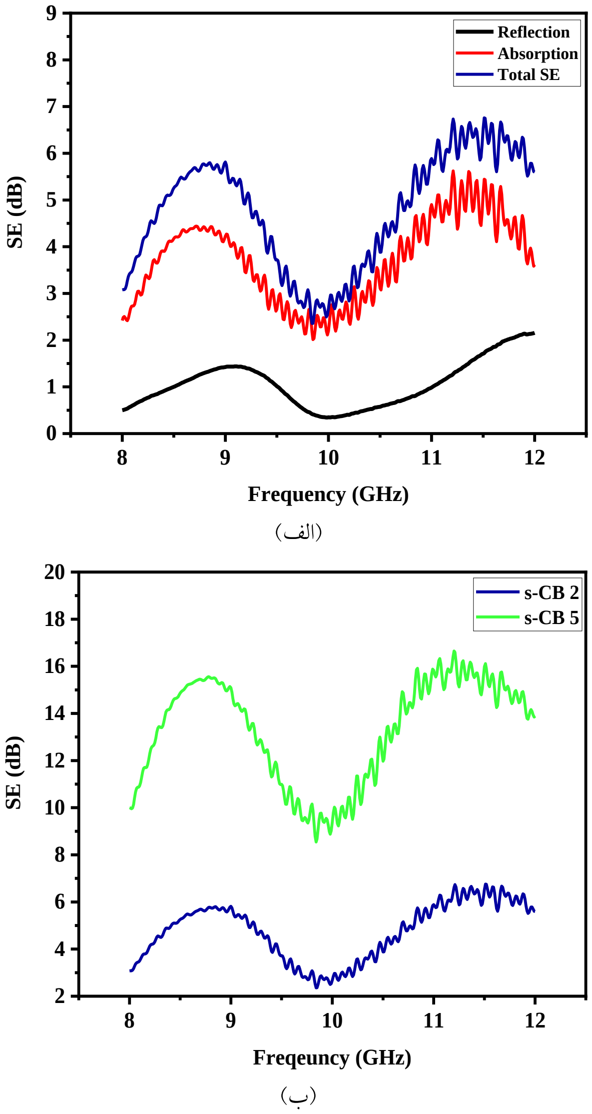


شکل ۳ تصویر FESEM (الف، ب) پودر کامپوزیت s-CB2 و (ج، د) پودر کامپوزیت s-CB7.5

جدول ۱ رسانایی الکتریکی نمونه‌های کامپوزیتی

کد نمونه	رسانایی الکتریکی (S/m)
r-CB2	۰/۰۰۷
s-CB2	۲۰
r-CB5	۰/۰۱۱
s-CB5	۵۹
s-CB7.5	۷۲
s-CB10	۷۸

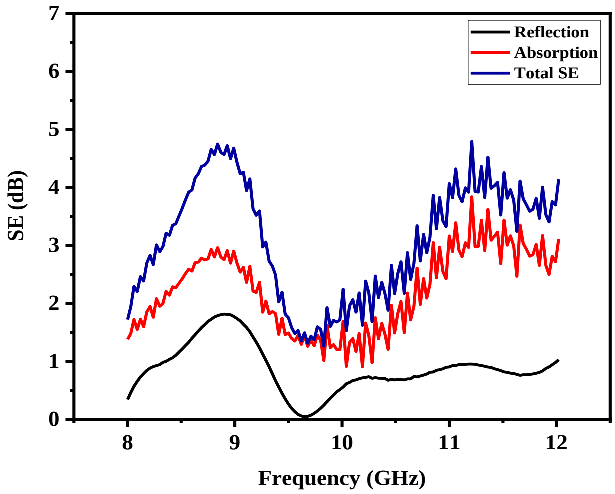
در شکل (۴) میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس دو کامپوزیت s-CB2 و s-CB5 نشان داده شده است. در قسمت الف سهم هریک از مکانیزم‌های جذب و بازتاب در کامپوزیت s-CB2 آورده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که سهم مکانیزم جذب بیشتر از مکانیزم بازتاب است. برای مقایسه، در فرکانس ۱۱ گیگاهرتز میزان جذب و بازتاب امواج الکترومغناطیس به ترتیب برابر با ۴/۹ و ۰/۹۸ دسی‌بل است و بیانگر این نکته است که مکانیزم غالب محافظت در این کامپوزیت، مکانیزم جذب امواج الکترومغناطیس است. در کامپوزیت‌های رسانا با توزیع تصادفی فاز ثانویه، میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس بسیار کم می‌باشد. اما در کامپوزیت رسانا با توزیع تجمعی، به دلیل ایجاد لایه رسانا در مرز گرانول-های پلیمری، هر ذره پلیمر مانند قفسی رفتار می‌کند و امواج الکترومغناطیس چندین بار درون ذره انعکاس یافته و داخل ماده به صورت گرما تضعیف می‌شوند و در نتیجه میزان محافظت و جذب در برابر امواج افزایش می‌یابد [17]. بنابراین در نمونه s-CB2 ایجاد ساختار با توزیع تجمعی منجر به افزایش میزان جذب کامپوزیت شده است. در شکل (۴) قسمت ب، میزان محافظت موثر کل (SE Total) (Total Shielding Effectiveness) کامپوزیت در دو نمونه با ساختار تجمعی مقایسه شده است. افزایش درصد کربن سیاه از ۲ به ۵، منجر به افزایش میزان محافظت موثر شده است. با افزایش درصد کربن سیاه، میزان قرارگیری ذرات کربن سیاه در سطح ذرات پلیمری، ضخامت پوشش کربن روی ذرات و میزان بازتاب‌های متوالی و در نتیجه تضعیف امواج درون قفس‌ها افزایش یافته است که سبب افزایش میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس شده است.



شکل ۴ مقادیر محافظت کامپوزیت در برابر امواج الکترومغناطیس: الف) مقایسه میزان محافظت با مکانیزم های جذب و بازتاب و محافظت کل در کامپوزیت s-CB2 و ب) مقایسه محافظت موثر کل در کامپوزیت‌های s-CB2 و s-CB5.

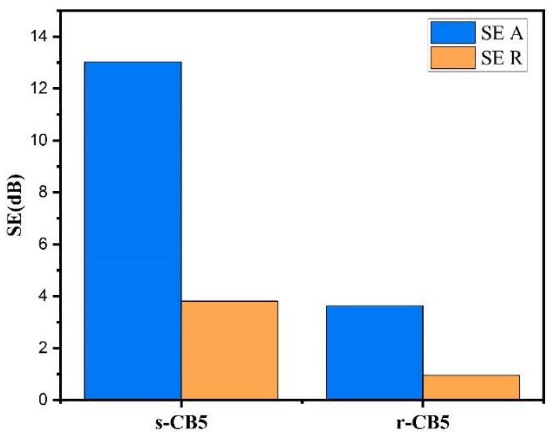
شکل (۵) میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در کامپوزیت r-CB5 را نشان می‌دهد. در این کامپوزیت میزان محافظت کم و حداکثر عدد محافظت به ۴/۸ دسی‌بل رسیده است. در این کامپوزیت به علت توزیع تصادفی کربن سیاه در زمینه پلیمری و عدم ایجاد ساختار تجمعی، رسانایی الکتریکی به S/m ۰/۰۱۱ کاهش پیدا کرده است. در نتیجه میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس نسبت به نمونه s-CB5 کاهش چشمگیری داشته است. میانگین میزان محافظت موثر کل در کامپوزیت s-CB5، ۱۳/۳ دسی‌بل می‌باشد. اما در کامپوزیت r-

CB5، میانگین محافظت موثر کل به ۲/۹ دسی‌بل کاهش پیدا کرده است.



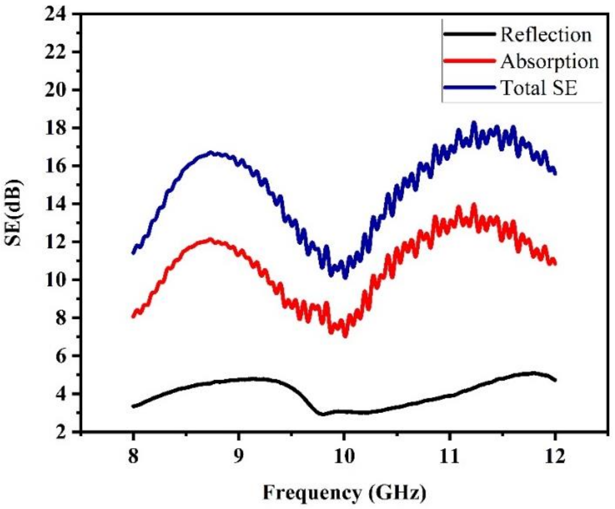
شکل ۵ مقادیر محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در کامپوزیت r-CB5

به منظور مقایسه بهتر میزان محافظت با مکانیزم جذب و بازتاب در دو نمونه s-CB5 و r-CB5، مقدار جذب و بازتاب در بیشینه محافظت در نمودار شکل (۶) مشخص شده است. رسانایی الکتریکی ناچیز در نمونهr-CB5 نشان می‌دهد که مسیرهای رسانا در ساختار تشکیل نشده است. به همین دلیل میزان SE_A و SE_R نسبت به نمونه s-CB5 کاهش پیدا کرده است. علیرغم کاهش میزان محافظت، در نمونه با ساختار تصادفی، به علت افت رسانایی الکتریکی مقدار بازتاب نیزکاهش پیدا کرده است. اما در نمونه s-CB5 با ایجاد ساختار تجمعی، مقدار جذب امواج الکترومغناطیس افزایش قابل توجهی داشته است.



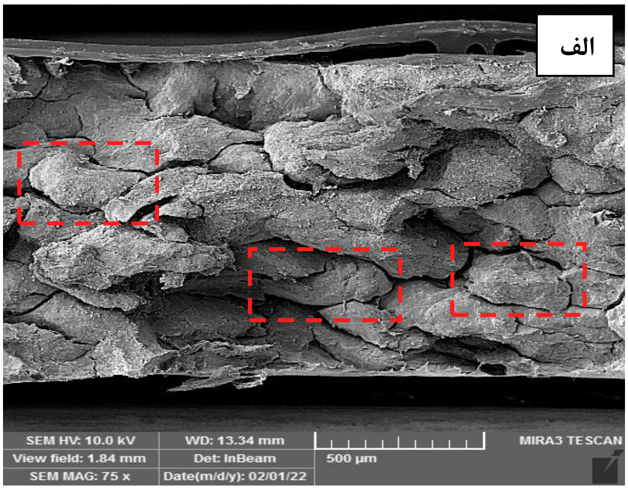
شکل ۶. مقایسه میزان جذب و بازتاب در نمونه s-CB5 و r-CB5

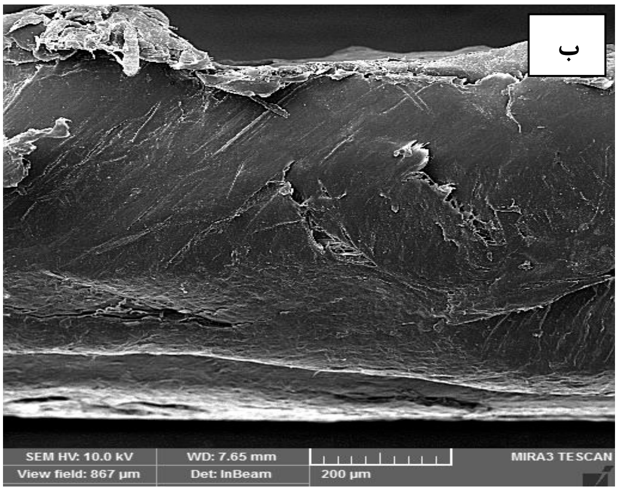
در شکل (۷) نتیجه میزان محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در نمونه s-CB10 نشان داده شده است. از مقایسه با شکل (۴-ب) مشخص می شود که با افزایش در صد کربن از ۵ به ۱۰، میزان محافظت در برابر امواج افزایش یافته است. در نمونه s-CB5 مقدار میانگین میانگین محافظت کل در برابر امواج، ۱۳ دسی‌بل بود. این مقدار در نمونه s-CB10 به ۱۴٫۸ دسی‌بل افزایش یافت. با افزایش مقدار کربن سیاه در مسیرهای رسانا و افزایش رسانایی، میزان محافظت در برابر امواج نیز افزایش پیدا کرده است.



شکل ۷ مقادیر محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس در کامپوزیت s-CB10

در شکل (۸) سطح شکست کامپوزیت‌های s-CB5 و r-CB5 مقایسه شده است. در شکل (۸-الف)، تعدادی از ذرات پلیمری در تصویر مشخص شده‌اند. هنگام اعمال نیروی فشاری در فرایند پرس گرم، ذرات در جهت عرضی کشیده شده و تغییر شکل داده‌اند. با توجه به این‌که در طی فرآیند ساخت نمونه کامپوزیتی با ساختار توزیع تجمعی، ذوب کامل ذرات پلیمری اتفاق نمی‌افتد، اتصال مکانیکی بین ذرات ضعیف بوده و در هنگام شکست نمونه، ترک‌ها در مرز ذرات به وجود آمده و سبب شکست کامپوزیت شده است. اما در کامپوزیت r-CB5 (شکل ۸-ب) به علت دمای بالا در هنگام قالب‌گیری کامپوزیت، گرانول‌های پلیمر کاملا ذوب و ساختار کامپوزیت تصادفی ایجاد شده است. در نتیجه سطح شکست کامپوزیت صاف بوده و شکست درون دانه‌ای ایجاد شده است.





شکل ۸ تصویر FESEM از سطح شکست (الف) کامپوزیت s-CB 5 و (ب) کامپوزیت r-CB5

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تاثیر توزیع تجمعی و تصادفی کربن سیاه در کامپوزیت HDPE/CB بر خواص رسانایی الکتریکی و محافظت الکترومغناطیس مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های کامپوزیتی با استفاده از روش اختلاط مکانیکی و پرس گرم ساخته شدند. با ایجاد ساختار تجمعی، رسانایی الکتریکی نسبت به ساختار تصادفی به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. در نمونه حاوی ۲ درصد کربن سیاه، رسانایی الکتریکی از S/m ۰/۰۰۷ در ساختار تصادفی، به S/m ۲۰ در ساختار تجمعی رسیده است. با افزایش درصد کربن سیاه، رسانایی بهبود یافته و با اضافه کردن ۱۰ درصد وزنی کربن سیاه، رسانایی به S/m ۷۸ رسیده است. نتایج آزمون جذب امواج الکترومغناطیس نشان داد که با ایجاد ساختار توزیع تجمعی نسبت به ساختار تصادفی، میزان محافظت و جذب در کامپوزیت افزایش یافته است. روند افزایش بیشینه محافظت کامپوزیت از dB ۶ به dB ۱۶ با تغییر درصد وزنی کربن سیاه از ۲ به ۵ درصد، نشان دهنده ایجاد لایه پوششی یکنواخت و ضخیم کربن سیاه در مرزهای گرانول‌های کامپوزیتی در ساختار است. با افزایش بیشتر درصد وزنی کربن سیاه به ۱۰، بیشینه محافظت به dB ۱۸ می‌رسد. تصاویر سطح شکست از کامپوزیت‌های s-CB5 و r-CB5، مشخص کرد که در کامپوزیت با ساختار تصادفی، شکست به صورت بین‌دانه‌ای بوده؛ اما در ساختار توزیع تجمعی به علت اتصال مکانیکی ضعیف بین دانه‌ها، شکست از مرز دانه اتفاق افتاده است.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] 1. T. Gong, S.P. Peng, R.Y. Bao, W. Yang, B.H. Xie and M.B. Yang, "Low percolation threshold and balanced electrical and mechanical performances in polypropylene/carbon black composites with a continuous segregated structure", *Composites Part B: Engineering*, vol. 99, pp. 348-357, (2016). https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.031

[2] 2. R. Ou, S. Gupta, C. A. Parker and R. A. Gerhardt, "Fabrication and electrical conductivity of poly (methyl methacrylate)(PMMA)/carbon black (CB) composites: comparison between an ordered carbon black nanowire-like segregated structure and a randomly dispersed carbon black nanostructure", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 45, pp. 22365-22373, (2006). https://doi.org/10.1021/jp064498o

[3] R. Hong, Z. Zhao, J. Leng, J. Wu and J. Zhang, "Two-step approach based on selective laser sintering for high

performance carbon black/polyamide 12 composite with 3D segregated conductive network", *Composites Part B: Engineering*, vol. 176, p. 107214, (2019). https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107214

[4] T. Lan, P. Brigandi, X. Yu, M. Q. Tran, J. M. Cogen, T. J. Person and J. Huang, "Tunable morphology and resistivity of ternary polymer composites of carbon black/low density polyethylene/ethylene- vinyl acetate with carbon blacks having different surface properties", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 34, p. 50845, (2021). https://doi.org/10.1002/app.50845

[5] H. Cheng, X. Sun, B. Huang, L. Xiao, Q. Chen, C. Cao and Q. Qian, "Endowing Acceptable Mechanical Properties of Segregated Conductive Polymer Composites with Enhanced Filler-Matrix Interfacial Interactions by Incorporating High Specific Surface Area Nanosized Carbon Black", *Nanomaterials*, vol. 11, no. 8, p. 2074, (2021). https://doi.org/10.3390/nano11082074

[6] M. Wang, X.H. Tang, J.H. Cai, H. Wu, J.B. Shen, and S.Y. Guo, "Construction, mechanism and prospective of conductive polymer composites with multiple interfaces for electromagnetic interference shielding: a review", *Carbon*, vol. 177, pp. 377-402, (2021). https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.047

[7] H. Duan, Y. Xu, D.X. Yan, Y. Yang, G. Zhao, and Y. Liu, "Ultrahigh molecular weight polyethylene composites with segregated nickel conductive network for highly efficient electromagnetic interference shielding", *Materials Letters*, vol. 209, pp. 353-356, (2017). https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.053

[8] C.H. Cui, H. Pang, D. X. Yan, L. C. Jia, J. Lei and Z. M. Li, "Percolation and resistivity-temperature behaviours of carbon nanotube-carbon black hybrid loaded ultrahigh molecular weight polyethylene composites with segregated structures", *RSC advances*, vol. 5, no. 75, pp. 61318-61323, (2015). https://doi.org/10.1039/C5RA08847J

[9] H. Liu, S. Wu, C. You, N. Tian, Y. Li and N. Chopra, "Recent progress in morphological engineering of carbon materials for electromagnetic interference shielding", *Carbon*, vol. 172, pp. 569-596, (2021). https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.067

[10] I. Burmistrov, N. Gorshkov, I. Ilinykh, D. Muratov, E. Kolesnikov, S. Anshin, I. Mazov, J.P. Issi and D. Kusnezov, "Improvement of carbon black based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT", *Composites Science and Technology*, vol. 129, pp. 79-85, (2016).https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.03.032

[11] F. E. Alam, J. Yu, D. Shen, W. Dai, H. Li, X. Zeng, Y. Yao, N. Jiang and C. T. Lin, "Highly conductive 3D segregated graphene architecture in polypropylene composite with efficient EMI shielding", *Polymers*, vol. 9, no. 12, p. 662, (2017). https://doi.org/10.3390/polym9120662

[12] W. Zhai, Sh. Zhao, Y. Wang, G. Zheng , K. Dai, Ch. Liu and Ch. Shen, "Segregated conductive polymer composite with synergistically electrical and mechanical properties", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 105, pp. 68-77, (2018). https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.11.008

[13] Y.P. Zhang, Ch. G. Zhou, W. J. Sun, T. Wang , L. Ch. Jia, D. X. Yan, Zh. M. Li, "Injection molding of segregated carbon nanotube/polypropylene composite with enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical performance", *Composites Science and Technology*, vol. 197, p. 108253, (2020). https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108253

[14] Y. Wang, Z. W. Fan, H. Zhang, J. Guo, D. X. Yan, Sh. Wang, K. Dai and Zh. M. Li, "3D-printing of segregated

carbon nanotube/polylactic acid composite with enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical performance", *Materials & Design*, vol. 197, p. 109222, (2021). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109222

[15] Y. Bao, L. Xu, H. Pang. D. X. Yan, Ch. Chen, W. Q. Zhang, J. H. Tang and zh. M. Li, "Preparation and properties of carbon black/polymer composites with segregated and double-percolated network structures", *Journal of Materials Science*, vol. 48, no. 14, pp. 4892-4898, (2013). https://doi.org/10.1007/s10853-013-7269-x

[16] F. Sharif, M. Arjmand, A. A. Moud, U. Sundararaj and E. P. Roberts, "Segregated hybrid poly (methyl methacrylate)/graphene/magnetite nanocomposites for electromagnetic interference shielding", *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 16, pp. 14171-14179, (2017). https://doi.org/10.1021/acsami.6b13986

[17] S. Moazen, S. Sahebian, and M. Haddad-Sabzevar, "Low percolation behavior of HDPE/CNT nanocomposites for EMI shielding application: Random distribution to segregated structure," *Synthetic Metals*, vol. 281, p. 116900, (2021). https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116900